

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報(A) 平1-292001

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成1年(1989)11月24日

C 08 F 2/00  
2/18  
14/06MED  
MBF7107-4 J  
7107-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑱ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑲ 特 願 昭63-123277

⑳ 出 願 昭63(1988)5月19日

㉑ 発 明 者 天 野 正 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式  
会社高分子機能性材料研究所内

㉒ 発 明 者 星 田 繁 宏 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式  
会社高分子機能性材料研究所内

㉓ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 塩化ビニル又は塩化ビニルを含むビニル系単量体を水性媒体中において重合する塩化ビニル系重合体の製造方法において、重合開始剤を水性エマルジョン化して重合器内に導入後、重合器内に通ずる仕込み用配管及び重合器の仕込み口を水蒸気により洗浄することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系重合体の製造方法であって、前記水蒸気の温度が120℃以上である方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塩化ビニル系重合体の製造方法に関し、特に高品質の塩化ビニル系重合体を、高い生産性で製造することができる塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。

## (従来の技術)

塩化ビニル系重合体の製造時、重合開始剤を仕込み用配管及び重合器の仕込み口を通じて重合器内に供給した後、配管及び仕込み口に重合開始剤が付着、残留し、重合中に単量体と反応して重合体スケールを生成させることがある。この重合体スケールが成長すると該配管又は仕込み口を詰まらせるため、成長した重合体スケールの除去を行わねばならない。

そこで、配管及び仕込み口に付着、残留した重合開始剤を除去し、重合体スケールの生成を防止する方法として、配管及び仕込み口を有機溶剤で洗浄する方法、さらに洗浄後、仕込み口を閉じて単量体の侵入を阻止する方法などが提案されている。

しかし、これらの方法では、洗浄に使用した有機溶剤が製品である重合体中に残留して品質低下、及び成形加工時の悪臭発生の原因となる。

このような問題を解決するために、重合開始剤を水性エマルジョン化して仕込み、洗浄用に有機

溶剤を使用する必要がない方法が提案されている。  
(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記水性エマルジョン化した重合開始剤を使用する方法においても、やはり重合開始剤が、配管及び仕込み口に付着、残留することがあり、長期間にわたって重合を行うと重合体スケールが生成してしまう問題があった。

そこで本発明の目的は、重合体スケールの生成を防止することができるため生産性が高く、しかも得られる重合体中に溶剤が残存することがないため高品質の製品重合体を得ることができる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記問題点を解決するものとして、塩化ビニル又は塩化ビニルを含むビニル系単量体を水性媒体中において重合する塩化ビニル系重合体の製造方法において、重合開始剤を水性エマルジョン化して重合器内に導入後、重合器内に通ずる仕込み用配管及び重合器の仕込み口を水蒸気により洗浄することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供するものである。

4-トリメチルベンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどの過酸化化合物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上でも用いることができる。

本発明において用いられる重合開始剤を含む水性エマルジョンの調製は、上記重合開始剤を分散剤を用いて常法により水性エマルジョン化することにより行うことができる。この水性エマルジョンは、粘度を調整して仕込み易いようにしてから重合器内に仕込んで重合を開始させるのに用いられる。上記分散剤は、一般の塩化ビニルの懸濁重合、乳化重合等に用いられるものでよく、例えば、部分けん化ポリビニルアルコール、セルロースエーテル類、水溶性でんぷん系エーテル類、ポリアクリル酸、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等を挙げることができる。

より洗浄することとを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供するものである。

本発明において、重合器内に通ずる仕込み用配管及び重合器の仕込み口とは、主として重合開始剤を重合器内へ供給する配管及び該配管が連結された重合器内の開始剤供給口をいうが、必要により他の配管及び仕込み口、例えば単量体又はその他の添加剤の供給用配管及び供給口の洗浄を行う場合も含む。

本発明において用いられる重合開始剤は、特に限定されず、従来の塩化ビニル系重合体の製造に用いられるもの、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；1-ブチルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシビバレート、1-ヘキシルパーオキシビバレート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4,

本発明の方法においては、水性エマルジョン化した重合開始剤を仕込んだ後、配管及び仕込み口に水蒸気を当てることにより、例えば配管内などに通じることにより洗浄する。この水蒸気により、配管及び仕込み口に付着、残留した重合開始剤が分解して除去される。水蒸気を当てる時間は1時間以内、使用する重合開始剤によっては数秒間で足りることがあり、また使用する水蒸気の温度を120℃以上とすると重合開始剤を短時間で完全に分解し洗い流す点で特に有効である。

用いられる水蒸気は、工場内の他工程で使用又は発生する水蒸気を利用することができる。

本発明の方法は、従来公知の塩化ビニル又は塩化ビニルを含むビニル系単量体混合物のいずれの重合にも適用することができる。重合形式も限定されず、例えば懸濁重合、乳化重合が挙げられる。

塩化ビニル以外のビニル系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセ

ン、1-ードデセン、1-ートリデセン、1-テトラデセン等の $\alpha$ -オレフィン、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類、マレイン酸及びそのエステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルビニルエーテル等のビニル化合物；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合可能な単量体及びこれらの混合物が挙げられる。

この重合に際して分散剤を使用する場合は、使用される分散剤は、特に限定されず、従来一般に使用されているものでよい。例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；部分けん化ポリビニルアルコール；アクリル酸重合体；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリスチアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソル

ビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤などが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上でも用いることができる。

本発明の方法における重合に際しての他の条件、例えば重合器への水性媒体、塩化ビニルその他のビニル系単量体、分散剤などの仕込み方法は、従来と同様にして行えばよく、特に限定されない。またこれらの仕込み割合、重合温度などの重合条件も同様である。

さらに必要に応じて、塩化ビニル系重合体の製造に通常使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

#### (実施例)

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

内容積2000 Lのステンレス製重合器に、脱イオン水980 kg、部分けん化ポリビニルアルコール382

g及び水溶性メチルセルロース143 gを仕込み、重合器内を脱気した後、塩化ビニル700 kgを仕込んだ。次にジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの50%水性エマルジョン580 gを定量ポンプを用いて重合器内に導入後、重合開始剤が流通した配管及び仕込み口に圧力15 kg $\cdot$ cm $^{-2}$  $\cdot$ Gの水蒸気を5分間通じて洗浄した。

重合器内を攪拌しながら、60℃まで昇温して重合を開始させ、重合器の内圧が0.0 kg/cm $^2$  $\cdot$ Gに低下したところで重合を停止し、未反応単量体を回収し、脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得た。

重合後、重合開始剤の仕込み用配管及び仕込み口を分解して、これらの箇所の重合体スケールの付着状態を観察し、下記の基準で評価するとともに、重合体中の残存溶剤量を下記の方法で測定した。結果を表1に示す。

(スケールの付着状態の評価方法)

- A.....スケールの付着なし。
- B.....スケールが少々付着した。
- C.....スケールが多量に付着し、仕込み口を閉

塞した。

(残存溶剤量の測定方法)

得られた重合体5 gをバイアル瓶に入れ、130℃で30分間熱処理を行い、バイアル瓶気相部のガスクロマトグラフィーによる分析を行い、測定した残存溶剤量をppmで示した。

#### 実施例 2～3

各例において、実施例1と同様の重合を100回(実施例2)又は1000回(実施例3)繰り返した後、同様に重合体スケールの付着状態の観察及び得られた重合体中の残存溶剤量を測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例 1～2

仕込み用配管及び仕込み口をトルエン300 cc(比較例1)又はn-ヘキサン300 cc(比較例2)で洗浄した以外は、実施例1と同様にして重合を行い、同様に重合体スケールの付着状態の観察及び得られた重合体中の残存溶剤量を測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例 3

仕込み用配管及び仕込み口の洗浄を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして重合を行い、同様に重合体スケールの付着状態の観察及び得られた重合体中の残存溶剤量を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

		スケールの付着状態	残存溶剤量 (ppm)
実施例	1	A	$\leq 1$
	2	A	$\leq 1$
	3	B	$\leq 1$
比較例	1	A	390
	2	B	240
	3	C	$\leq 1$

## 〔発明の効果〕

本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法は、重合体スケールの生成を防止することができるため重合体スケールの除去作業が不要であり、高い生産性で塩化ビニル系重合体を製造することができ

る。しかも、製品重合体中に溶剤が残存することがないため、品質の優れた塩化ビニル系重合体を得ることができる。

また、本発明の方法は、特別の装置を必要とせずに実施でき、特に、水蒸気により、配管及び仕込み口に付着、残留した重合開始剤を短時間で完全に除去できるため、洗浄時間を例えば 1 時間以内に短縮することができ、使用する重合開始剤の種類によっては、数秒間で付着、残留した重合開始剤を除去することができる場合もある。

代理人 弁理士 岩見谷 周志

BEST AVAILABLE COPY